



TITLE:

抄録

AUTHOR(S):

CITATION:

抄録. 物理化學の進歩 1941, 15(4): 145-154

ISSUE DATE:

1941-07-31

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46279>

RIGHT:

著者等は低温度に於けるハロゲン化エタンの異性体に関して、従来の実験事実より結論してねれ型 (Saggered form) のみの存在を豫想した。その事実を更に明瞭にするために次の物質のラマン線を測定した。

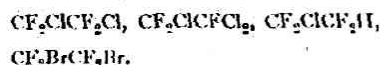
化合物	沸点
$\text{CCl}_3\text{CCl}_2\text{F}$	47.6
$\text{CCl}_3\text{CCl}_2\text{F}_2$	5.6
CCl_3CHFCI	28
$\text{CF}_3\text{BrCF}_2\text{Br}$	46~47
$\text{CF}_3\text{BrCFClBr}$	93~94
CF_3CCl_3	45.8
CCl_3CHFCI	116

ねれ型のみを考へれば上の化合物は三つの群に分け得る。

第一 唯一つの分子構造を持つもの、



第二 二つの廻轉異性体をもつもの



第三 三つの廻轉異性体をもつもの



上の化合物に就て Kohlrausch の選擇律表を用ひてラマン活性振動の線の数を各異性体毎に求めることが出来る。表はラマン活性基準振動の最大数を示す。

ハロゲン化エタンの選擇律

化合物	異性体	活性振動	實測線
CCl_3CF_3	唯一形	C_{3v}	11
CCl_3CHFCI	唯一形	C_1	18
$\text{CF}_3\text{ClCF}_2\text{Cl}$	トランス	C_{2h} C_2	9 } 27 18 }
$\text{CF}_3\text{BrCF}_2\text{Br}$	トランス	C_{2h} C_2	9 } 27 18 }
$\text{CF}_3\text{ClCF}_2\text{H}$	トランス	C_{2h} C_1	18 } 36 18 }
$\text{CF}_3\text{ClCFCl}_2$		C_{2h} C_1	18 } 36 18 }
$\text{CF}_3\text{ClCHFCI}$	三形凡て	C_1	$3 \times 18 = 54$
$\text{CF}_3\text{BrCFClBr}$	三形凡て	C_1	$3 \times 18 = 54$

表に見る如く理論上現れる活性振動の数は實際観測せられた線の数とは完全な一致はしておらぬ。その増加の傾向は一致してゐる。その理由は

①實測線の中には倍音及び結合音振動のものが存

在する。

②異性体の内には量が少くて最も強い線のみが得られてゐるものがある。

③ある振動数は凡ての異性体に略同じで線の幅が廣くなる。

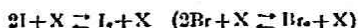
低周波数の變角振動の偏倚のスペクトルが明確であるにかゝらず、高周波の原子傾振動の偏倚のスペクトルが幅廣く隠蔽してゐるのは原子傾振動が分子の半分が廻轉した方向によつて、大して影響を受けぬことを示す。

(石川)

42. 沃素及び臭素原子の再結合に就いて

O. K. Rice, *J. Chem. Phys.*, 9, 258-62 (1941).

Rabinowitch 及 Wood は種々の不活性瓦斯の存在に於ける沃素及び臭素原子の再結合に關して多くの研究を行ひ、この際の第三物質の効果を計算した。Rabinowitch は簡単な衝突説より、又 Wigner は波動力學的計算よりその結果の説明を試みたが、兩者共充分でなく三重衝突の考察に關する點で混雜を導びいてゐるので、茲では他の點より解決を試みた。即ち



の反應の平衡恒数が解つてゐるから、Rabinowitch 及 Wood の結合反應速度の測定値より逆反應の速度が出される。これより $\text{I}_2(\text{Br}_2)$ 分子と不活性瓦斯分子の有效衝突斷面積を求めた。

今 $\text{I}(\text{Br})$ の濃度を C 、 $\text{I}_2(\text{Br}_2)$ の濃度を C' とすれば、平衡恒数 $K_c = C^2/C'$ は

$$RT \ln K_c = -(4E + RT) + T \Delta S^\circ \quad (1)$$

で表はされる。茲に $4E$ は絶対温度 T に於ける解離エネルギー、 $\Delta S^\circ = 2S_1^\circ - S_2^\circ$ ($2S_{\text{Br}}^\circ - S_{\text{Br}_2}^\circ$) である。結合反應の速度を k_a 、解離反應の速度を k_d とすれば、

$$K_c = k_a/k_d \quad (2)$$

なれば、(1) (2) 兩式より

$$k_d = k_a e^{4E/RT} e^{-1} e^{-\Delta E/RT} \quad (3)$$

$$= A e^{-(4E + E_a)/RT} \quad (4)$$

にて表はされる。 E_a は結合反應の活性化エネルギーにて、 A は結合反應の有效衝突数となるから普通の動力學に従へば

$$A = 2e^2 N (2\mu RT/\mu)^{1/2} \quad (5)$$

$$\mu = M_1 M_X / (M_1 + M_X)^{1/2}$$

σ : 有効衝突断面積

N: Avogadro 数

M: 分子数

である。しかしながら σ の意義を衝突體の電子雲の眞の廣がりと考へるなら (5) 式は少しく變へる必要がある。なんとすれば、第三體との衝突により分解する I_2 (Br_2) 分子は普通の分子に比べ次の點にて異なると考へられる。第一はその電子状態に関するもので、かゝる状態の全量子重値が 5 と考へられるから有効衝突数を 5 倍にする。従つて (5) 式の右邊に 5 を乗すべきである。第二は振動エネルギー状態の密度に関するもので、これが普通の分子より大と考へられる。この正確な倍率は決定出来ないが、ポテンシャル曲線より室温に於ける解離極限 (kT) 以下の振動状態の数を略 20 と考へる。従つて

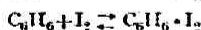
$$A = 200 \sigma^2 N (2\pi RT/\mu)^{1/2} \quad (6)$$

となる。

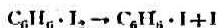
按て、(3) (4) 兩式より A を求め更に (6) 式により σ 即ち I_2 (Br_2) と種々の不活性瓦斯との有効衝突断面積を求めたに次表の如くである。但し E_a は略零であり、 $4S^\circ$ は酸素に對しては 4.00、臭素には 4.88 とし、 k_a は Rabinowitch 及 Wood の實測値を用ひた。

X	He	A	H_2	N_2	O_2	CH_4	CO_2	C_6H_6
$\sigma(I_2, X)$	1.9	4.7	3.4	5.9	7.7	7.0	10.8	28
$\sigma(Br_2, X)$	1.9	3.5	2.3	4.5	5.2	4.8	7.2	

この結果を見るに、不活性ガスが一原子分子又は簡単な分子である場合には、普通の動力學より期待される値に一致する。しかし C_6H_6 の如き場合は大過ぎる値である。この原因として



の如く複合物を作る爲めに、



が速度決定段階として論じてゐる。又 C_6H_6 以外でもかゝる複合物を作るかも知れぬ。例へば稀瓦斯でも van der Waals 力により起るべきであるが、之れは不安定である述べてゐる。(水渡)

43. 酸素水素反應

爆發上限界壓とその附近に於ける反應

G. von Elbe 及 B. Lewis, *J. Chem. Phys.*,
9, 194 (1941).

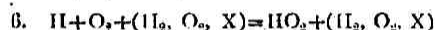
酸素水素爆發上限界壓が、水蒸氣に依て著しく低下される事を認めた。その結果は次表の通りである。 $(H_2:O_2=2:1, 530^\circ C)$.

H_2O (%)	0	3.35	6.37	11.03
上限界壓 (mm)	85.6	54.9	41.8	29.4

一般に上限界壓に於ては、 O_2 と H_2 及び之に添加した不活性氣體 X との間に次の様な關係がある事が知られて居る。

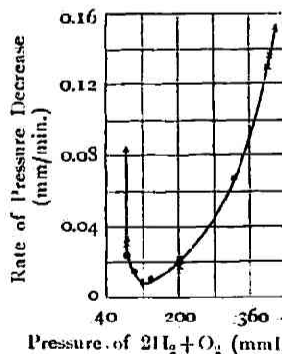
$$vk = k_{H_2}[H_2] + k_{O_2}[O_2] + k_X[X]$$

之と比較して考へると、上の表に示された結果は、 H_2O 蒸氣が、不活性氣體 X として作用して居るものに過ぎないと考へられる。そしてこの反應の機構として著者等は前から次の様なものを提出して居る。



[Lewis & von Elbe, *Combustion, Flame and Explosions of Gases* p. 33 参照].

壓力の高い所から上限界壓まで壓力を低下して来ると上限界の附近で、小さな急激反應の様なものが見れてすぐ消える事がある。この時出來た水蒸氣は恐らく上限界壓を低下する事であらう。上限界壓附近に於ける反應速度と壓力との實例を挙げると圖の



様なものである。反應容器は直径 7.2cm で表面に充分 KCl が塗つてある。これは数週間に亘つて繰返しても再現出來たものである。尤も茲に反應速度と云つても極小點の左側の部分では最初速度である。この時には反應はすぐ減衰するのである。尙 400~570°C に亘つて、上限界壓を求めて見たが從來の他の結果より相當高い値を示した。

Oldenberg 及び Sommers [*J. Chem. Phys.*, 8, 468 (1940), 本誌 14, 252 (昭. 15) 抄録参照]. 等は、

568°C で上圖の様な極小速度を認め得なかつたと云つて居るが、その時には速度が圖の場合より 100 倍も速くなつて、その爲生ずる水蒸氣の爲に反應が抑制されるから、はつきりした結果が得られなかつたのであらう。Oldenberg 等は KCl を容器に塗ると、上限界壓が上る事を報告して居るが、それは水蒸氣の出來方が少なくなつた爲であらう。尚、もつと詳細な實驗の後に Oldenberg 等の實驗に對して、意見を提出する筈になつて居る相である。(後藤)

44. 酸素と水素との熱反應

III 温度係數

O. Oldenberg 及 H. S. Sommers, *J. Chem. Phys.*, 9, 432—38 (1941).

酸素水素混合氣體は、500~600°C の範圍に於て、三つの爆發限界壓を持つと考へられて居る。即ち、爆發が起るのは、第一限界と第二限界との間及び第三限界以上に限るとされて居る。而してこの爆發範圍外である所の第二限界と第三限界の間では相當の速度で反應の進行する事が觀察されて居る。そしてその速度は、容器を大きくしたり、不活性氣體を加へたりすると却て促進されると云ふ事實から、Hinshelwood 等は、この反應は連鎖的に進行する氣相反應であると推論して居るのであるが、その連鎖反應が果して分枝的か非分枝的かと云ふ事はまだ確定されては居ない。Lewis や von Elbe 等は Semenov の説を延長して分枝連鎖機構を考へ、爆發の起きない理由は連鎖破壊の割合が大きい爲であると假定して居る。

普通の熱反應に於ては

$$\text{反應速度} = R_0 e^{-E/RT} \text{ (Arrhenius)}$$

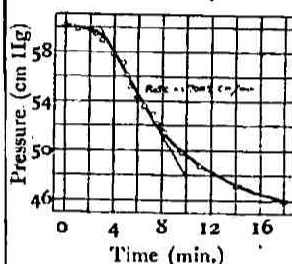
で表はされるから、速度恒數の對數と $\frac{1}{T}$ とは直線關係を示す筈であるが、若し反應が分枝的連鎖反應であるならば當然この關係は成立せぬ筈である。そこで著者等は、酸素水素反應速度の温度係數を觀測して上の直線關係の有無を確めて見たのである。

反應容器は石英或は Pyrex 製 5cm×12cm の圓筒を基準型とした。

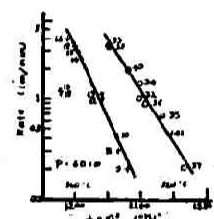
壓力變化は水銀壓力計で直接測定されて居る。

A. 石英反應管の場合、Hinshelwood 及び Thompson [*Proc. Roy. Soc., A*, 118, 180 (1928).] 等も石英容器中でこの實驗を行つて一致した結果が得られ

なかつた事を報告して居るが、著者等は光化學的研究を目標として居るので、この石應の場合の事を特によく知つて置く必要上、鄭重に之を觀察して見た。やつて見ると、Hinshelwood の云ふ様に新しい石英管では始めの中は仲々一致した結果は得られないが、繰返へして居ると次第に揃つて來る事がわかつた。實驗の豫備操作として長時間に亘る高温、排氣を行ふよりは、10 分間程度の排氣に止めた方が結果がよく揃ふ。これは表面狀態が一定になり易い爲であらうと考へられた。



第 1 圖



第 2 圖

實驗結果の一例を示すと第一圖の様である。即ち始めの部分に誘導期間の様な所があるが、この部分は實驗毎に異なる形を示すので、反應が直線的に進行する部分の速度をとつて比較したのである。直徑 7 cm の石英製球形反應管に就て反應速度の對數と $\frac{1}{T}$ の關係を示すと第二圖の様になつた。各實驗點に附けた數字は實驗の順を示すものである。直線 I に示す一群の實驗の後、水蒸氣中で 15 時間加熱して再び實驗を試みると反應速度は著しく低下して 18 及び 19 の位置を示した。その後二日間裝置を放置した後に行つた實驗群は直線 II に依つて示す様な結果を示した。即ち位置はづれるが依然として大體直線關係が保たれる事及びその傾斜が等しい事がわかるのである。即ち長時間の表面處理は反應速度に影響があるが短時間の繼續實驗にはその影響は餘りないと云ふ事になる。この直線の傾斜から、活性化エネルギー E として 133,000~170,000 cal/mole と云ふ値が得られた。

B. Pyrex 反應管の場合、この時には反應管の豫備操作の影響は遙に小さく、反應速度の對數と $\frac{1}{T}$ との直線關係は明瞭に認められる ($E=950,000$ cal/mole)。表面積對容積の比を増す爲に Dewar 瓶の形のものを用ひて見たが、上の直線關係は依然として

成立した。(E=820,000 cal/mole).

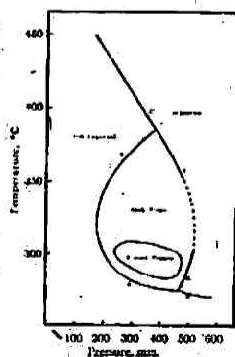
次にヘリウムを 20cm 加へて見たが、上述の結果に對して殆ど影響は認められなかつた。又 KCl を表面に塗つた場合にも矢張上の直線關係は認められ、E=115,000 cal/mole を示した。これは Prettre [*J. de chim. phys.*, 33, 196 (1936).] の結果に一致するものであるが、この場合には表面の状態が一定しない上に、KCl の蒸氣が存在したり、又それが分解されて Cl₂ ガスなどの生成される可能性があるから、條件が複雑になつて来る。

要するに高温度に於ける酸素-水素反應の速度は Arrhenius の式に従ひ、一定の活性化エネルギーを示すから、これは分枝的連鎖反應ではなくて、恐らく非分枝的連鎖反應であると考えられる。そして表面の作用としては、連鎖の破壊とか継続に與るのではなくて、主として連鎖發生に與るものであらうと云つて居る。(後藤)

45. 炭化水素酸化の動力學

R. A. Day 及 R. N. Pease, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 912—5 (1947).

炭化水素を内燃機關に使用する際 ノッキングを起す傾向は、燃料と空氣との混合物が爆発の起し易さに關係してゐる。Townsend 等によりて研究された爆発半島の低壓側に、所謂冷輝焰の領域が認められた。



又分枝鎖炭化水素は、直鎖炭化水素よりも爆発を起すのにより高温及び高圧が必要である。これは分枝鎖のものが燃料としてノッキングを少くするために使用される事實と合致する。

かゝる意味で種々の炭化水素の爆発の冷輝焰の特色を比較した。1:3 イソオクタン-酸素の混合ガスの爆発域を第一圖に示す。A は冷輝焰の下限界でこれ以下では緩徐反應のみが起り、これ以上では冷輝焰を生ずる。

B は上限界で、C と F は爆発上限界、D と E はその下限界である。

かゝる實驗を n-ヘプタン、チクロヘキサン、イソオクタン、トリメチルブタン、ヘキサメチルエタン、プロパン、チクロプロパン、ベンゼン等に就いて實驗した。

之等のガスの壓縮比は上記の順に大であるが、冷輝焰を起す温度及び壓も又此の順に高く、イソオクタンは n-ヘプタンよりも高温及び壓で冷輝焰を生じ、又ベンゼンは冷輝焰を全く生じない。爆発も n-ヘプタンは 300° 以下で起るがベンゼンでは 500 以上でなければ起らない。

又緩徐反應の最大速度に就いて比較するに、上記の順に遅くなる。n-ヘプタンとイソオクタンとを比較するに、250~370°C で前者はすでに爆発を起すに、後者は猶緩徐反應を行ひ、225°C では 1/8 乃至 1/3 後者が遅い反應を示す。又イソオクタンでは 3~45 分の誘導期間がある。かゝるイソオクタン爆発を起し難い點がノンノッキングの燃料として優秀性を示す一つの特性と考へられる。(八木)

46. アセトアルデハイドの冷輝焰の誘導期間に對する混合瓦斯組成の影響

N. R. Keyer 及 M. B. Neumann, *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, 14, 451 (1941).

アセトアルデハイドの酸化の機構に就いて Bodenstein は過酸化物生成の速度は、アセトアルデハイドの壓の自乗に比例し、酸素によつて抑制され、その壓に逆比例する速度式を出し、Pease 等は酸素壓に無關係に、アルデハイドのみに關聯する速度式を出してゐる。著者は酸素壓の影響は、アセトアルデハイドの冷輝焰生成の誘導期間の長さより見られることに著目した。即ち、酸化反應の出発の速かな程、中間體たるアセチルハイドロパーオキサイドが限界濃度に迄蓄積されるのが速く、従つて誘導期間も又短くなるとした。

實驗の結果誘導期間はアルデハイドの多い程短くなり、又酸素壓の大なる程短く且つ或る壓以上では一定の誘導期間に達することを見た。誘導期間 (τ_1) は次式で示し得る。

$$\tau_1 = A \frac{k_2 [O_2]^2 + k_1}{k_2 k_3 [Al_d]^2 [O_2]^2}$$

此の式に於いて、 $[O_2] = \text{Const.}$ のときは、

$$\tau_1 = \frac{B}{[Al_d]^2}$$

となり, $[Ald]=Const.$ のときは,

$$r_1 = C + D/[O_2]^2$$

となる. こゝに $A, B, C, D,$ はそれぞれ恒数である.

此の式はよく実験事実と合致する. かくて著者は酸化機構は冷輝焰の誘導期間と瓦斯混合組成の関係を満足に表はし, 又アセトアルデハイドの酸化に於いては, アセチルハイドロオキシド (CH_3COOH) が可成の量蓄積する事実を意味するものと考へられる.

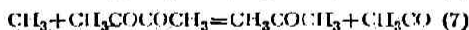
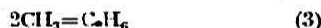
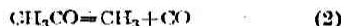
(八木)

47. Deutero-biacetyl の存在に於ける

アセトンの光化学的分解

D. S. Herr, M. S. Matheson 及 W. D. Walters,
J. Am. Chem. Soc., 63, 146—8 (1941).

従来の研究結果よりの近案外に於ける $60^\circ C$ 以下のアセトン光分解の機構として次の如きものが考へられる.

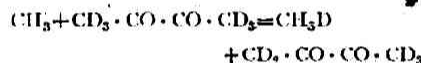


此の反応の量子生成率は非常に小さい. それは (6) 又は (7) に依てアセトンが再生すると云ふ事によつて説明されるが, その中の何れの反応によるものであるかを決定するために, 重-biacetyl を混合してアセトンの光分解を行ひ, その生成物たるエタン中の重水素含有量及びエチレンと CO との生成量の関係を分析した.

$25^\circ \sim 62^\circ C$ 於て生成せるエタン中には重水素は存在せず, 又エタンと一酸化炭素の比は biacetyl の有無に無関係である. アセトンのみの場合, エタンの量は一酸化炭素よりも大であるから, 大部分のエタンは (3) なる反応で生ずると考へられる. biacetyl を添加した場合, (7) なる反応が著しければ, 之によつてエタンの生成量が減少する筈である. 又重-biacetyl を添加すれば (7) により生じた重アセチル基から重エタンを生ずる筈である. 実験の結果はかゝる豫想

を裏切るものであるから, (7) なる反応によつて, アセトン光分解の量子生成率の小さい事を説明する事は出来ない. 軽-biacetyl を添加した場合もその量子生成率は重-biacetyl の場合と同様であつた.

次に $80^\circ \sim 99^\circ C$ にてアセトンのみの光分解はエタン, 一酸化炭素の生成及びアセトン消失の量子生成率は共に 1 に近い事から (2) が起るか, (6) よりも (5) が起り易い事を示し, 之に重-biacetyl を加へた場合, そのエタン中の重水素含有量よりメチル基と重-biacetyl が反応すると考へる事が可能である. biacetyl の存在しない場合にも (7) が起ると假定してメチル基の濃度を求め, 之より (5) の活性化熱を計算すると 5.6 kcal となる. 一方 $98^\circ C$ に於ける実験結果から, (7) によるメチル基と重-biacetyl との反応の活性化熱として 13 kcal なる値を得る. 従て (7) なる反応は假令高温で著しく起つても, 常温では問題にならなくなる事が判る. 又メチル基と重-biacetyl との反応に於て



も考へられるが, 此の活性化熱も同様に 13 kcal 位であつて, 常温では重要でない様に思はれる.

従て常温に於て量子生成率の小さい事は (6) なる反応によるアセトンの再生のためであらうと思はれるが, 此の事は biacetyl 存在に於ける Pb-tetramethyl の光分解の結果とも一致し, 本実験に於て常温の場合にエタン生成物中に重水素の存在しない事, 又 biacetyl のみの光分解に於て一酸化炭素のエタンに對する比が 2 を超える事もすべて此の結論に一致する.

(長谷川)

48. 無極性溶媒の稀薄溶液中に於ける

カルボキシル酸の電氣分極

I. 炭化水素溶媒に於けるカルボキシル酸の會合に對する電氣分極の關係

H. A. Pohl, M. E. Hobbs 及 P. M. Gross,
J. Chem. Phys., 9, 408—14 (1941).

炭化水素溶媒中のカルボキシル酸は多くの分子が會合し, その周囲を溶媒が取圍んでゐる如きものであるが, 非常に稀薄な溶液の中では殆ど dimer と monomer だけになつて居ると思はれる. 醋酸, プロピオン酸, 蟻酸, Trimethyl acetic acid, Monochlor-

acetic acid, 安息香酸, Butyric acid のベンゼン及びヘプタン溶液を溶質の分子率が $0.05 \cdot 10^{-2} \sim 2 \cdot 10^{-3}$ なる濃度のものについて 30°C にてその電導常数を測定し、その溶質の平均の分子分極 P_2 を求めた。

P_2 は溶質の分子率 f_2 が増すに随て減少するが、稀薄なる場合には極性の大なる単分子が多いためであると思はれる。単分子と二重分子 (Double molecule) との平衡恒数を K とし、単分子及び二重分子の分子分極を夫々 P_S , P_D とすれば、

$$K = \frac{(P_2 - P_D)^2 \cdot 2f_2}{(P_S - P_2)(P_S - P_D)^2} = \frac{2K_0}{P_S - P_D^2}$$

なる関係がある。一方 K , P_S , P_D 等は実験より求める事が出来る。之等の実験値より上式により求めた P_2 の計算値と P_2 の実験値とはよく一致する。各種の酸について得た結果は表の如し。

Acid	$K \times 10^4$	P_S	P_D	$P_{S(K)}$
Formic	7.1	76	39.4	8.3
Formic*	0.08	(68)**	31.8	8.3
Acetic	2.4	71	44.0	13.0
Acetic*	0.04	(69)**	43.2	13.0
Propionic	2.3	76	51.1	17.6
Butyric	2.1	78	62.2	22.2
Trimethylacetic	1.3	86	71.0	26.8
Benzoic	4.8	85	90.8	32.4
Monochloroacetic	8.8	126	114.8	17.7

Acid	$P_{S(A+O)}$	$P_{D(A+O)}$	μ_S	μ_D
Formic	68	22.8	1.82	1.06
Formic*	—	15.2	—	0.86
Acetic	58	18.0	1.68	0.94
Acetic*	—	17.2	—	0.92
Propionic	58	15.9	1.68	0.88
Butyric	56	17.8	1.65	0.93
Trimethylacetic	59	17.4	1.70	0.92
Benzoic	53	26.0	1.61	1.13
Monochloroacetic	108	79.4	2.29	1.07

* 印はヘプタン溶液、他はベンゼン溶液。

** 平衡恒数が小さきるので近似値を示す。

S , D は単分子及び二重分子に対する値なる事を示す。 $P_{(K)}$ は電子分極, $P_{(A+O)}$ は原子分極及び配位分極 (Orientation polarization) の和, μ は双極子能率である。

単分子に関する値は Monochloroacetic acid を除いて大體一定であるが、之等の性質はカルボキシル基によるとすれば説明がつく。 $P_{D(A+O)}$ も Monochloroacetic acid を除いた他のは普通考へられるよりも稍大なる値を示し、又その値は一定である。此の原因に就いては種々のものが考へられるが、二重分子が異常なる原子型の分極を示すためであると思は

れる。ベンゼンに於ける平衡恒数 K はヘプタンに於けるよりも遙に大であるが、之はベンゼンが不飽和で大いに異方性であるために解離を起し易いためである。(長谷川)

49. カルボキシル酸の電氣分極

II ベンゼン中の重酢酸及び3種の F-安息香酸の分極及び Dimer の不規則分極

A. A. Maryott, M. E. Hobbs 及 P. M. Gross,
J. Chem. Phys., 9, 415—8 (1941).

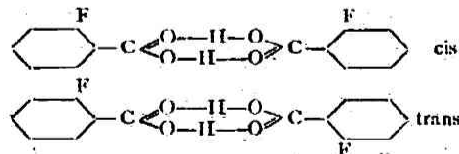
前報(本誌 15, 抄録 48 (昭, 16))に於て酸の dimer は單にその構造だけから期待されるよりも大なる分極を有する事を見た。此の原因を知るために重酢酸及び3種の Fluorobenzoic acid に就て前と同様の測定を行つた。その結果は表の如くなつた。

	$K \times 10^4$	P_S	P_D	$P_{S(K)}$
Heavy Acetic	3.0	68	43.8	13.0
Acetic	2.4	71	44.0	13.0
<i>o</i> -Fluorobenzoic	4.7	158	155.0	32.4
<i>m</i> -Fluorobenzoic	0.5	136	150.4	32.4
<i>p</i> -Fluorobenzoic	0.7	106	85.2	32.4

	$P_{S(A+O)}$	$P_{D(A+O)}$	μ_S	μ_D
Heavy Acetic	55	17.8	1.64	0.93
Acetic	58	18.0	1.68	0.93
<i>o</i> -Fluorobenzoic	126	90	2.48	2.10
<i>m</i> -Fluorobenzoic	104	86	2.24	2.05
<i>p</i> -Fluorobenzoic	74	20.4	1.90	1.00

表中 *p*-acid の $P_{D(A+O)}$ は前報の安息香酸と同程度である。此の事より、dimer に於ける C-F 結合の能率が逆平行になつて居り、又 dimer の構造が對稱的なものである事が結論される。

o-acid, *m*-acid の dimer は



の如き2の型の等量混合物であり、F はカルボキシル基の大なる原子分極を尙強めるものであると考へる事が出来る。此の事は C-F 結合の能率を 1.401) としてその P_D に對する寄與を除くと、之等の酸の殘餘の分極は、丁度前報の各酸に於けるものと大體等しくなる事によつて證明される。

此の外 $P_{D(A+O)}$ が分子のカルボキシル基の環に關係のない部分の双極子と、その環に關係せる大體

一定の項との和として説明したり、濃度の増加と共に P_2 が急激に減少するのは、双極子の作用による廻轉の障害によるものであると云ふ事から説明したり、又は dimer 分子の一部に、その Hydrogen bond の切れたものがあると云ふ事によつて説明しようとする可能性があるが、之等はすべて困難に遭遇する。

結局、前述の dimer の分子分極の示す不規則性は、その原子分極によるものと考へられる。之等の酸に就ては従来測定されてゐないが、他の化合物に就ても同様な例がある事より上の説明は可能である。

重酢酸と輕酢酸とは殆ど差異は認められない。又 α -acid の平衡恒数は m 、 β -acid よりも相當大であるが、之は F が接近してゐるために Hydrogen bond 生成が安定となるためであらう。(長谷川)

50. 電流密度の高い場合の過電圧の研究

II. 溶媒の影響

A. Hickling 及 F. W. Salt, *Trans. Farad. Soc.*, 37, 224-31 (1941).

量子力学に基く水素過電圧理論に於ては、水素イオンの水和エネルギーが重要な因子の一つと考へられてゐる。更に最近 Eyring 等 (*J. Chem. Phys.*, 7, 1053 (1939); 本誌 14, 59) は絶対反應速度論を過電圧理論に應用して、その結論として過電圧の原因をプロトンが溶液相の溶媒分子より電極表面に於ける溶媒分子へ移行する過程にあるとし、従つてアルコール分子よりのプロトン移行は水の場合より活性化エネルギーが小さいから、アルコール媒質では水溶液より過電圧が低いだらうと述べた。しかし従来水素イオンが溶媒とされない様な媒質内での實驗が少ない。それは水以外の溶媒中での實驗はその溶液の抵抗の大なる爲及び適當な比較電極がない爲等の理由により困難であるによる。多少の研究はあるが、それより水素過電圧に對する溶媒作用を見出すことは出来ない。

扱、茲では第一報 (*Trans. Farad. Soc.*, 36, 1226 (1940)) に述べた方法により種々の溶媒中 (ethylene glycol, ethylalcohol, cyclohexanol 及水) に於て水素過電圧を測定した。用いた電極は Hg, W, Pt-Pt, Sn, Pb にて、電解質として $n\text{-HCl}$ を選び、電流密度 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} 及 1 amp/cm^2 で行つた。その結果の主なるものは次の三點である。

(1) いづれの場合もアルコール溶媒中の過電圧は水中のそれより小でない。

(2) $\eta \log I$ 關係にて曲線の形及び傾斜は水溶液の場合と本質的に異なる。即ち Tafel 關係式 $\eta = a + b \log I$ が成立する。

(3) 過電圧のアルコール溶媒中での増加 (水中に比べて) は特別の場合を除き小である。その増加量の平均値は次表の如くである。

	Glycol	Ethyl Alcohol	Cyclohexanol
Hg	+0.07	+0.03	+0.15 volt
W	+0.21	+0.24	+0.32
Pt-Pt	+0.22	+0.09	+0.06
Pb	+0.17	—	—
Sn	+0.07	—	—

要するにアルコール溶媒中に於ける過電圧は水溶液の場合と餘り異なる。しかし傳導度測定より見れば glycol 中の水素イオンの溶媒和の状態は水中のそれと大いに異なる様に思はれる。即ち glycol 中の溶媒和は弱く、水を加へると水素イオンの水和により傳導度の減少がある。上の兩者の事實よりして水素イオンの溶媒和が過電圧を決定する第一因子と云ふ事は出来ない。即ちこの結果は Eyring 説に支持を與へない。しかしアルコール中にて過電圧の増加又は b -項の増加のある事は間接的な影響を示す。これは溶媒の性質、例へば表面張力等の差によるものであらう。(水渡)

51. 酸の強さの理論: 温度の影響

J. L. Magee, T. Ri 及 H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, 9, 419-27 (1941).

酸の解離恒数 K は次式にて表はされる。

$$\ln K - \ln K_0 = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} + \frac{(\Delta H)_0}{R\theta} - \frac{(\Delta S)_0}{R} \quad (1)$$

茲に K_0 は或る一定の温度 θ に於ける解離恒数である。尚次の諸式が熱力學的に成立する。

$$\Delta H = (\Delta H)_0 + (\Delta C_p)_0 (T - \theta) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \Delta C_p}{\partial T} \right)_0 (T - \theta)^2,$$

$$\Delta S - (\Delta S)_0 = \int_{\theta}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT,$$

$$= \int_{\theta}^T \left\{ (\Delta C_p)_0 + \left(\frac{\partial \Delta C_p}{\partial T} \right)_0 (T - \theta) \right\} dT$$

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{(T-\theta) + \theta}$$

$$= \frac{1}{\theta} \left\{ 1 - \frac{T-\theta}{\theta} + \left(\frac{T-\theta}{\theta} \right)^2 - \left(\frac{T-\theta}{\theta} \right)^3 + \dots \right\}$$

之等の諸式を(1)式に代入すると次式を得る。

$$\ln K - \ln K_0 = \frac{(\Delta H)_0}{R\theta^2} (T-\theta) + \left\{ \frac{(\Delta H)_0}{R\theta^3} \right. \\ \left. + \frac{(\Delta C_p)_0}{2R\theta^2} \right\} (T-\theta)^2 - \left\{ \frac{(\Delta H)_0}{\theta} + \frac{2}{3} (\Delta C_p)_0 \right. \\ \left. - \frac{1}{6} \theta \left(\frac{\partial \Delta C_p}{\partial T} \right) \right\} \frac{(T-\theta)^3}{R\theta^3} \quad (2)$$

(2)式は實際は $(T-\theta)$ に関する無限級数であるが最初の三つの項をとつて他は省略した。今 K の最大値を考へると、最大點に於ては

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = - \left(\frac{\Delta H}{RT^2} \right)_m = 0; (\Delta H)_m = 0.$$

となり、 θ を T_{max} にとると(2)式は次の如くなる。

$$\ln K - \ln K_m = \frac{(\Delta C_p)_0}{2R\theta^2} (T-\theta)^2 \\ - \left\{ \frac{2}{3} (\Delta C_p)_0 - \frac{1}{6} \theta \left(\frac{\partial \Delta C_p}{\partial T} \right)_0 \right\} \frac{(T-\theta)^3}{R\theta^3} \quad (3)$$

ΔC_p は次式にて表はされる。

$$\Delta C_p = \frac{\partial \Delta H}{\partial T} = - \frac{e^2}{2D} \left(\frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-} \right) B^2 T + \frac{\partial \Delta H_0}{\partial T} \quad (4)$$

茲に e は單位荷電、 D は溶劑の macroscopic な透電恒数、 r_+ 及び r_- はイオンを適當な球と考へて其の半徑である。 B は或る恒数 ($=0.00472$) で ΔH_0 は非静電氣的な因子で温度によつて餘り變らないものである。

今 $\frac{\partial \Delta H_0}{\partial T}$ を無視して、 $D_{298}=78.5$ とし、 $\left(\frac{e^2}{2} \right) \left(\frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-} \right)$ を低級脂肪酸の 4.5×10^5 cal. を採用すると、 ΔC_p は

$$\Delta C_p = -0.124 T^{0.00472} (T-298) \quad (5)$$

となる。之を(3)式に入れると 298° 附近の θ の値の附近に於ては

$$\ln K - \ln K_m = - \frac{0.124}{2R\theta} (T-\theta)^2 + \frac{0.067}{R\theta^2} (T-\theta)^3 \quad (6)$$

を得る。今 $\theta=300$ とすると、

$$\ln K - \ln K_m = -1.03 \times 10^{-1} (T-\theta)^2 \\ + 3.72 \times 10^{-7} (T-\theta)^3 \quad (7)$$

となる。Harned 及び Embree は實驗式として

$$\ln K - \ln K_m = -f(T-\theta)^2 \quad (8)$$

を得てゐる。彼等は凡ての酸に對して $f=1.15 \times 10^{-1}$ としてよく當嵌る事を觀てゐる。(7)式は著者等が理論的に誘導したものであるが、之は特に室温附近に

於ては一層よく當嵌るであらうと考へられる。

尙此外酸の解離のエントロピーに就ても量子力學的に處理して例へば $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ に於ては

$$\Delta S = -35.30$$

なる事を指摘してゐる。

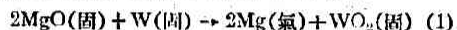
其他酸の解離の過程に於ける機構を量子力學的に處理し、美事なる成果を得てゐる。(川北)

52. タングステンによる酸化マグネシウムの真空中に於ける還元

G. E. Moore, *J. Chem. Phys.*,

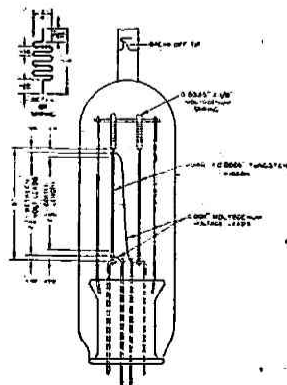
9, 427-31 (1941).

普通には不可能と思はれる反應ではあるが、真空中で相當な速度で進行する如きものがある。



なる反應もその一つである。此の反應は眞空管製作上重要なものであるから、之に就て詳細に研究した。

(1)が起るためには、右邊の物質の自由エネルギーは左邊のものよりも小でなければならぬ。此の中 MgO , W , Mg は從來の結果より計算し、 WO_2 に對しては $\text{WO}_2 + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{W} + 2\text{H}_2\text{O}$ なる平衡恒数より、その自由エネルギーを求めた。計算の結果、此の反應が進行すれば自由エネルギーが増加する事になり、一見反應は起らない如く思はれる。然しこの計算は各物質が標準の状態にあるとして行つたものであつて、眞空管内では生じた Mg は壁に凝結し、常に反應系より除かれるから、上の如きものとは條件が異なる。若し(1)の反應の Mg 蒸氣の平衡壓が壁の温度の Mg の蒸氣壓よりも大であれば、自由エネルギー關係は反應が進行する如きものとなる。 Mg の平衡壓は



$$\ln p_1 = \ln p_2 - \Delta F^\circ / RT \quad (2)$$

(p_1 : 平衡蒸, p_2 : Mg の蒸気圧, ΔF° : 上に計算せる自由エネルギー変化) によつて計算する事が出来る。

圖の如き装置を用ひ、W 纖維上に MgO を塗り、之を真空中に一定温度にて熱した後、器壁に凝縮した Mg に水蒸氣を作用せしめて生ぜる水素を定量し、生成した Mg の量を定めた。原子の質量 m , 壓力 p の氣體が σ なる面積の細孔を通じて真空中に蒸發するとき、その蒸氣の原子の數 Z は次式で與へられる。

$$Z = p\sigma(2\pi mkT)^{-1/2} \quad (3)$$

p は此の反應の平衡蒸をあらはすか否かと云ふ事は更に検討を要するが、實驗結果より (3) によつて求めた p と、熱力學的に (2) により求めたる p_1 とはよく一致する事から、反應は大體計算せる平衡蒸に相當する速度で進行する事が判る。(長谷川)

53. ラウリン酸曹達溶液の表面張力

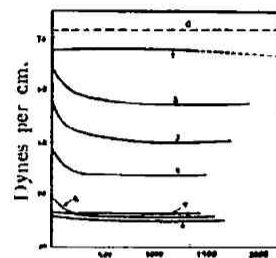
G. C. Nutting 及 F. A. Long,

J. Am. Chem. Soc., 63, 84—8 (1941).

長鎖狀の吸着性物質の稀薄水溶液の表面張力が平衡状態に到達するには可なり時間が掛る。イオンが表面へ擴散すればイオン自身によつて出来るポテンシャル障壁によつてイオンの移動の割合が減少し、又表面皮膜の中で非常に形の不揃なイオンが安定なる配向をする爲に時間を要するのは、當然のことと思はれる。ラウリン酸鹽やノニル酸鹽の表面張力が pH によつて著しく違つて來る事實がある。pH が低い間は表面皮膜がイオン化しない分子狀の脂肪酸を含んでゐるが pH を増すと脂肪酸イオンの割合が多くなり表面皮膜の組成は變化するものと考へられてゐる。pH に依る表面張力の變化は、表面張力が測定時凡ゆる場合に於て一定値に到達せるものと假定されてゐる。

著者等は pH 7~11 に互り種々の濃度のラウリン酸曹達溶液の表面張力が平衡状態に到達する迄の時間的變化を 25°C に於て固定泡沫法に依て測定した。

第 1 圖は pH 11 にして、ミセル生成に必要な濃度 (0.02 N) 以下に於ては、表面張力が數時間も掛つて徐々に低下し、それ以上の濃度に於ては、殆んど變化のないことを示す。即ち表面張力の時間的効果はミセルを含む高濃度の溶液に於ては消失したことが

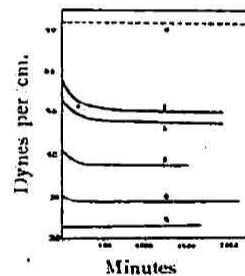


Minutes

第 1 圖

pH 11 に於けるラウリン酸曹達溶液の表面張力

0. 25°C に於ける水.
1. 0.001 N.
2. 0.0025 N.
3. 0.05 N.
4. 0.01 N.
5. 0.02 N.
6. 0.03 N.
7. 0.04 N.



Minutes

第 2 圖

0.005 N ラウリン酸曹達溶液に於ける時間效果

- | | | | | |
|----|------------------|-----|-----|-----|
| 曲線 | 0 | 1 | 2 | 3 |
| pH | H ₂ O | 11 | 9.4 | 8.5 |
| 曲線 | 4 | 5 | | |
| pH | 8.0 | 7.7 | | |

解る。第 2 圖はミセルを生成しない低濃度の溶液に就て、pH の減少と共に表面張力が平衡値に到達する時間が著しく減少し、pH 7.7 に於ては不變であることを表はしてゐる。此の結果は、脂肪酸分子の聚合がイオンの聚合よりも密であり、イオン化しない分子の擴散がイオンよりも速い様に見える。

(山北)